

УДК 541.64:539.3

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ОТ НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ
И МОДЕЛЬНЫХ ЦИКЛОПАРАФИНОВ**

Крисюк Б.Э., Полианчик Е.В., Попов А.А.

Приведены данные по зависимости накопления различных кислородсодержащих групп от напряжения для реакции окисления ориентированных пленок ПП озона-кислородной смесью. Получена эмпирическая формула, описывающая эту зависимость. Сформулирована модель, которая позволила на количественном уровне провести сопоставление полученных результатов с литературными данными по модельным соединениям. Сделан вывод о разумном соответствии этих результатов. Полученные значения коэффициента перенапряжения ($\beta \sim 3-15$) совпадают с известными литературными данными.

В ряде работ [1, 2] было обнаружено, что внешнее механическое напряжение увеличивает реакционную способность полиолефинов в реакции с озоном. Однако это было доказано на чисто качественном уровне. Гораздо лучше изучена реакция с озоном модельных соединений — циклопарафинов [3]. Это связано с тем, что разработанные к настоящему времени методики позволяют получать достаточно полную картину окисления углеводородов в жидкой фазе, но они не всегда применимы для изучения окисления полимеров, тем более если полимер необходимо исследовать в виде тонкой пленки, на которую действует внешняя нагрузка. Поэтому очень важно выяснить, в какой степени результаты, полученные для циклопарафинов, можно переносить на полимеры. Настоящая работа посвящена сравнению зависимостей реакционной способности полимеров и циклопарафинов от напряжения для их реакции с озона-кислородной смесью.

В работе использовали ориентированные пленки изотактического полипропилена (ИПП) с кратностью вытяжки $\lambda=8$. Методика очистки и приготовления образцов описана в работе [4]. Озон получали с помощью озонатора обычной конструкции. За концентрацией озона в озона-кислородной смеси следили с помощью спектрометров СФ-16 и «Specord UV-VIS» по поглощению в области 255–310 нм. Пленки ИПП окисляли под нагрузкой в специальных термостатируемых ячейках. В процессе опыта концентрацию озона и напряжение на образце поддерживали постоянными. Глубину окисления характеризовали по количеству накопившихся за время опыта карбонильных и гидроперекисных групп. Концентрацию карбонильных групп определяли спектроскопически по поглощению в районе 1700 см^{-1} с помощью прибора «Spectord-71 IR». Концентрацию гидроперекиси определяли иодометрически.

При озона-кислородном воздействии на пленки ИПП в их ИК-спектрах в районе 1700 см^{-1} появляется сложная полоса поглощения, имеющая три ярко выраженных максимума, расположенных при $\sim 1705, 1730$ и 1745 см^{-1} . Эти полосы, согласно работам [5, 6], мы приписали колебаниям связи $C=O$ в карбоксильных, альдегидных или кетонных и полиэфирных группах соответственно. В работе приведены данные по накоплению каждой из этих групп в отдельности.

Для циклопарафинов экспериментально была обнаружена связь между избыточной энергией напряжения цикла и его реакционной способностью в реакции отрыва атома водорода [3]. Если пересчитать приведенные в работе [3] данные на один реакционный центр, то полученная зависимость в аналитическом виде может быть представлена следующим образом:

$$\ln \left(\frac{k_n}{k_6} \right) = \frac{\alpha \sqrt{E_n/n}}{RT}, \quad (1)$$

где k_n и k_6 — константы скорости озонолиза n -членного цикла и циклогексана (в циклогексане отсутствуют напряжения), E_n — избыточная энергия

данного цикла по сравнению с циклогексаном, α — коэффициент пропорциональности, зависящий от типа отрывающего атом водорода агента. Для реакции с озоном $\alpha=5,25$ (кДж/моль)^{1/2}. Величина E_n складывается из различных составляющих: угловой, торсионной, растяжения валентных связей и взаимодействия валентно-несвязанных атомов. Известно [7], что для циклов, больших шестичленного, значительный вклад (до 65%) в избыточную энергию вносит энергия деформации валентного угла. Зависимость (1) допускает простое объяснение. При отрыве атома водорода от исходной молекулы происходит изменение гибридизации реакционного центра из sp^3 - в sp^2 -состояние. Увеличение исходного валентного угла (у циклов с $n>6$ этому соответствует рост энергии напряжения) приближает структуру исходного реакционного центра к его структуре в переходном состоянии. Тем самым ускоряется реакция отрыва атома водорода и соответственно весь процесс окисления, так как стадия отрыва атома водорода является лимитирующей. В принципе, аналогичная зависимость должна наблюдаться и при окислении полиолефинов. Но для напряженного полимера такая характеристика, как избыточная энергия напряжения, не имеет прямого физического смысла. Чтобы сравнивать окисляемость циклов и полимеров, необходимо выяснить, под каким напряжением находятся в циклопарафинах реакционные центры.

Как упоминалось выше, деформация валентных углов вносит основной вклад в избыточную энергию циклов, поэтому в первом приближении можно рассмотреть следующую модель. Представим реагирующий фрагмент в виде жестких нерастяжимых связей C—C с упругим углом между ними (рис. 1). Тогда избыточная энергия напряжения в расчете на один атом углерода равна энергии деформации валентного угла такого фрагмента

$$\frac{E_n}{n} = E_y = k_\varphi (\Delta\varphi)^2 / 2, \quad (2)$$

где k_φ — упругая постоянная валентного угла, $\Delta\varphi$ — отклонение величины валентного угла в данном цикле от равновесного.

Пусть x — расстояние между двумя соседними с реагирующими атомами C (рис. 1). Тогда деформация Δx такого фрагмента при увеличении валентного угла на величину $\Delta\varphi$ есть

$$\Delta x = l \cos(\varphi/2) \Delta\varphi \quad (3)$$

и его энергия

$$E_y = k_x (\Delta x)^2 / 2, \quad (4)$$

где l — длина связи C—C, φ — равновесный валентный угол, k_x — линейная упругая постоянная рассматриваемого фрагмента.

Приравнивая выражения (2) и (4) с учетом формулы (3) имеем

$$k_x = k_\varphi / l^2 \cos^2(\varphi/2) \quad (5)$$

Используя соотношение (5) (и выражение для упругой энергии в виде $E_y = \sigma^2 S^2 / 2k_x$, где σ — напряжение, S — сечение), легко получить

$$E_y = \sigma^2 S^2 l^2 \cos^2(\varphi/2) / 2k_\varphi \quad (6)$$

Подставив формулу (6) в соотношение (1), получим искомое выражение, связывающее реакционную способность фрагмента с величиной напряжения на нем

$$\ln \left(\frac{k_n}{k_e} \right) = \frac{\alpha V \cos(\varphi/2)}{RT \sqrt{2k_\varphi}} \cdot \sigma, \quad (7)$$

где $V = lS$ — объем связи.

Введем обозначение

$$\gamma = \alpha V \cos(\varphi/2) / \sqrt{2k_\varphi} \quad (8)$$

Тогда выражение (7) примет вид

$$\ln \left(\frac{k_n}{k_e} \right) = \frac{\gamma \sigma}{RT} \quad (9)$$

Таким образом, из зависимости (9) следует, что энергия Гиббса реакции отрыва атома водорода от напряженного фрагмента линейно уменьшается с ростом действующего на этот фрагмент напряжения. Поскольку в данной модели нигде не заложена информация о длине молекулы или о фазовом состоянии вещества, то и для полимеров можно ожидать подобный результат.

Учет только угловой составляющей энергии напряжения в модели может лишь незначительно (не более чем в 2 раза) изменить коэффициент γ .

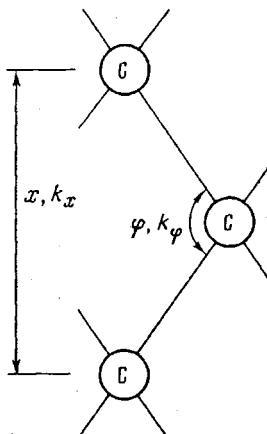


Рис. 1

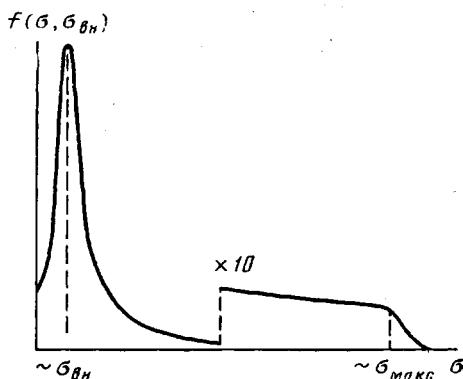


Рис. 3

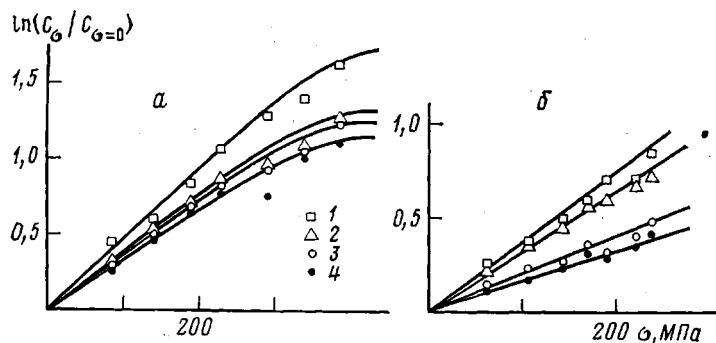
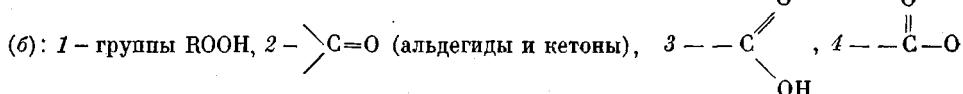


Рис. 2

Рис. 1. Модель реагирующего фрагмента. С-С-связи жесткие, нерастяжимые. Валентный угол ϕ имеет упругость k_ϕ . Длина фрагмента x , его линейная упругая постоянная k_x

Рис. 2. Зависимость логарифма относительной концентрации функциональных групп от величины приложенного к образцу напряжения ($C_{o=0}$ — концентрация данной кислородсодержащей группы, накопившаяся за время опыта при $\sigma=0$) при 19° (a) и 45°



($[O_3] = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время окисления 1 ч)

Рис. 3. Схематический вид функции распределения межатомных связей по нагрузкам [9]

Характер зависимости останется тот же. Единственное отличие реагирующего фрагмента в случае ПП от рассмотренного выше заключается в том, что у циклопарафинов реагирует вторичный атом углерода, а у ИПП — третичный. Однако в первую очередь это повлияет на абсолютную величину константы скорости. Использование относительных величин (как в уравнении (1)) позволит избежать указанного расхождения. А на величину коэффициента γ это скорее всего заметно не повлияет. По крайней

мере для модельных соединений известно, что отношения k_5/k_6 для вторичных и третичных [8] атомов углерода совпадают.

На рис. 2 приведены результаты, полученные для окисления нагруженных в режиме $\sigma=\text{const}$ пленок ИПП. Каждая точка на этом рисунке соответствует усредненной по пяти – семи измерениям концентрации определенной кислородсодержащей группы, накопившейся в пленках ПП за 1 ч при постоянном в течение опыта напряжении. Опыты проводили при различных температурах. Видно, что для накопления всех функциональных групп (по крайней мере вплоть до $\sigma \sim 250$ МПа) выполняется следующая зависимость:

$$\ln \left(\frac{C_\sigma}{C_{\sigma=0}} \right) = \frac{\gamma' \sigma}{RT}, \quad (10)$$

где C_σ и $C_{\sigma=0}$ – концентрация определенной функциональной группы, накопившейся во время опыта в напряженном и ненапряженном полимере, γ' – коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность реакции к действию напряжения (его значения для накопления различных функциональных групп приведены ниже).

Группа	ROOH	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}(\text{H})}{\text{C}}}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$
γ' , см ³ /моль	10,1	8,4	7,1	6,7

Отклонение зависимостей рис. 2 от линейной при больших напряжениях связано, по-видимому, с тем, что образец в процессе опыта доориентируется, т. е. изменяется его структура, а сравнение степени окисления ведется по-прежнему с исходным образцом.

Для рассматриваемой проблемы различие между значениями γ' для накопления разных групп не носит принципиального характера. В первом приближении можно считать их одинаковыми и равными величине γ'_{COOH} , определенной с наибольшей точностью (для карбонильных групп точность измерения очень невысока из-за того, что полосы поглощения каждой из них сильно перекрываются).

Вид зависимостей (9) и (10) одинаков, что указывает на возможность использования для полимеров данных, полученных на модельных соединениях. Однако значения коэффициента γ для циклов и γ' для полимеров, на наш взгляд, не должны совпадать. Действительно, в полимере внешняя нагрузка распределяется по межатомным связям крайне неравномерно. Для большинства полимеров функция распределения связей по нагрузкам имеет вид, схематически изображенный на рис. 3 [9]. Поэтому в полимерах следует ожидать появления широкого набора констант скорости реакции отрыва атома водорода. Коэффициент γ' будет в этом случае интегральной величиной. Предположим, что выражение (9) описывает элементарную реакцию в полимере. Тогда измеряемая на опыте константа скорости будет равна

$$\overline{k(\sigma_{\text{вн}})} = \int_0^{\sigma_{\text{макс}}} f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma) k(\sigma) d\sigma, \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{вн}}$ и σ – внешнее и локальное напряжение соответственно, $f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma)$ – функция распределения связей по нагрузкам и

$$k(\sigma) = k(0) \exp(-\gamma \sigma / RT) \quad (12)$$

– зависимость элементарной константы от напряжения согласно соотношению (9).

Рассмотрим сначала область малых напряжений $\sigma < RT/\gamma$. Тогда экспоненту в уравнении (12) можно разложить в ряд и ограничиться первым

членом разложения

$$k(\sigma) = k(0) (1 + \gamma \sigma / RT) \quad (13)$$

Подставляя формулу (13) в выражение (11), легко получить

$$\overline{k(\sigma_{\text{вн}})} = k(0) \left(1 + \gamma \cdot \frac{\bar{\sigma}}{RT} \right), \quad (14)$$

где использована нормировка функции распределения $\int_0^{\sigma_{\text{макс}}} f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma) d\sigma = 1$ и определение среднего $\int_0^{\sigma_{\text{макс}}} f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma) \sigma d\sigma = \bar{\sigma}$.

Выражение (14) с точностью до ограничения разложения в ряд первым членом означает, что при малых нагрузках $\overline{k(\sigma_{\text{вн}})} = k(\bar{\sigma})$, т. е. γ' для полимера отличается от γ для циклов не более чем значение среднего по аморфной фазе напряжения отличается от внешнего. Оценим это отличие. Если предположить, что полимер состоит из фибрилл с последовательным соединением аморфных и кристаллических участков, то $\bar{\sigma}_a \sim \frac{\rho_k}{\rho_a} \cdot \sigma_{\text{вн}}$, т. е.

$\bar{\sigma}_a \sim 1,1 \sigma_{\text{вн}}$ (здесь $\bar{\sigma}_a$ — среднее напряжение в аморфной фазе, ρ_k и ρ_a — значение плотности кристаллической и аморфной фаз соответственно). Таким отличием можно пренебречь.

При $\sigma > RT/\gamma$ интеграл (11) оценивается из выражения (рис. 3)

$$\overline{k(\sigma_{\text{вн}})} = f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma_{\text{макс}}) k(\sigma_{\text{макс}}), \quad (15)$$

где $\sigma_{\text{макс}}$ — максимальное напряжение на межатомных связях.

По оценке (15) в области больших напряжений значение измеряемой константы $\overline{k(\sigma_{\text{вн}})}$ очень сильно зависит от параметров функции распределения связей по нагрузкам $f(\sigma_{\text{вн}}, \sigma_{\text{макс}})$ и $\sigma_{\text{макс}}$. Разработанный к настоящему времени метод расчета параметров функции распределения по изменениям в ИК-спектрах [10] дает информацию лишь на качественном уровне [11]. Поэтому проводить оценки величины $\overline{k(\sigma_{\text{вн}})}$ по уравнению (16) с использованием имеющихся в литературе функций распределения не имеет смысла. Единственный вывод, который можно сделать из оценки (15), заключается в том, что значение измеряемой на опыте константы скорости реакции должно увеличиваться с ростом внешнего напряжения быстрее, нежели это предсказывает выражение (14). Значит, оценка (14) по своей сути есть оценка снизу для величины константы при всех напряжениях. Исходя из изложенного выше, мы выбрали критерием разумного соответствия между данными по полимерам и циклам следующее неравенство:

$$\gamma'/\gamma \geq 1 \quad (16)$$

Из уравнения (15) видно, что зависимость константы скорости от напряжения при $\sigma > RT/\gamma$ целиком определяется величиной $\sigma_{\text{макс}}$. Следуя работе [9], можно ввести коэффициент перенапряжения β : $\sigma_{\text{макс}} = \beta \sigma_{\text{вн}}$. Тогда из уравнения (15) $\overline{k(\sigma_{\text{вн}})} \sim \exp(\beta \gamma \sigma / RT)$, т. е. измеряемая на опыте величина γ' для полимера есть произведение $\beta \gamma$, и критерий (16) обретает простой физический смысл — коэффициент перенапряжения не должен быть меньше единицы.

Оценим по формуле (8) значение для элементарного акта

$$\gamma = 3,4 \text{ см}^3/\text{моль},$$

где при оценке использовали следующие значения выходящих в уравнение (8) величин: $\alpha = 5,25$ (кДж/моль)^{1/2}, $V = 3 \cdot 10^{-23}$ [9], $\varphi = 112,7^\circ$ (равновесный валентный угол для вторичного атома углерода [12]), $k_\varphi = 126$ кДж/моль·рад² [13].

Сравнивая полученное значение γ с приведенными выше данными, легко видеть, что во всех случаях критерий (16) выполняется. Значения γ' для всех кислородсодержащих групп больше γ в 2–3 раза. Такое сравнительно небольшое отличие указывает на незначительность роли, которую играют сильно перенапряженные связи в рассматриваемой реакции. Возможно, такие связи быстро «выгорают», не внося существенного вклада в величину брутто-константы, хотя нельзя исключить и связь незначительного отличия γ от γ' с ошибками расчета величин локальных напряжений в циклах в рамках предложенной модели. Например, за объем связи С—С мы взяли величину, оцененную из плотности циклогексана, что, строго говоря, не совсем верно. Однако по другим оценкам средний объем, приходящийся в ПП на одну скелетную связь С—С составляет $\sim(1-4) \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, т. е. по порядку близок к величине, использованной при оценке γ . Величину k_ϕ мы приняли равной значению чисто угловой жесткости [13], куда не входят ван-дер-ваальсовы, линейные и торсионные составляющие. Значение спектроскопической силовой константы, которая учитывает не только упругость валентного угла (в наших оценках, по-видимому, точнее было бы использовать именно это значение, так как величину E_α мы приписываем деформации валентного угла), почти в 4 раза выше ($k_\phi = 480 \text{ кДж/моль\cdotрад}^2$) [14]. Все это может способствовать завышению расчетного значения γ и, следовательно, кажущемуся понижению β . Поэтому корректнее будет оценить интервал, куда попадает определенная из наших экспериментов величина β : $\beta = 3-15$, что совпадает с известными значениями коэффициента перенапряжения, определенными для ориентированного ПП другими методами [9].

Таким образом, на основании имеющихся данных нельзя говорить о полном количественном совпадении результатов экспериментального исследования зависимостей от напряжения констант реакции с озоном циклопарафинов и полимера. Однако использование простой модели напряженного фрагмента позволяет с уверенностью утверждать, что эти результаты находятся в разумном соответствии друг с другом.

В заключение следует отметить внешнее сходство зависимости (10) с уравнением Журкова (см., например, работу [9]) для долговечности. Но сходство это, на наш взгляд, носит случайный характер. Уравнение Журкова описывает константу скорости мономолекулярной реакции разрыва связей С—С под действием температуры и нагрузки. Зависимость (10) определяет константу скорости бимолекулярной реакции связи С—Н с акцептором атома водорода. Указанная реакция «чувствует» напряжение не непосредственно, а через изменение структуры реакционного центра. Это — два совершенно различных процесса. Линейность зависимости энергий активации обоих процессов от напряжения является, по-видимому, следствием малости энергий механических напряжений по сравнению с энергетикой элементарного акта. В обоих случаях действие внешнего напряжения можно рассматривать как малую добавку, а формулу (10) — как разложение энергии системы по степеням указанной добавки. С этих позиций становится понятно, почему приведенные выше значения γ' существенно ниже значений структурно-чувствительного коэффициента уравнения Журкова для ИПП [9]. Чувствительность к напряжению у боковой связи и должна быть ниже, чем у скелетной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1366.
2. Popov A. A., Krisyuk B. E., Blinov N. N., Zaikov G. E. Europ. Polymer. J., 1981, v. 17, p. 169.
3. Попов А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1178.
4. Крисюк Б. Э., Рогов Ю. Н., Гриева А. П., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 634.
5. Рейбек Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
6. Велиев С. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1970.
7. Allinger N. L., Tribble M. T., Miller M. A., Wertz D. N. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 7, p. 1637.

8. Попов А. А., Блинов Н. Н., Воробьева Н. С., Заиков Г. Е., Карпова С. Г. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 1, с. 139.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
10. Веттгрен В. И., Новак И. И. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1417.
11. Фридлянд К. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1975.
12. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978.
13. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
14. Garbisch E. W. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 5, p. 505.

Отделение Института химической
физики АН СССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1981

COMPARISON OF DEPENDENCES OF REACTIVITY ON STRESS FOR POLYMERS AND MODEL CYCLOPARAFFINS

Krisyuk B. E., Polianchik Ye. V., Popov A. A.

S u m m a r y

The data on the dependence of accumulation of various oxygen-containing groups on the stress for the reaction of oxidation of oriented polypropylene films by ozone-oxygen mixture are given. The empiric formula describing this dependence is derived. The model permitting to compare quantitatively the results obtained with literature data about model compounds is described. The correlation between these results is concluded. The obtained values of the coefficient of superstress ($\beta \sim 3-15$) coincide with known literature data.